

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. November 2001 (22.11.2001)

PCT

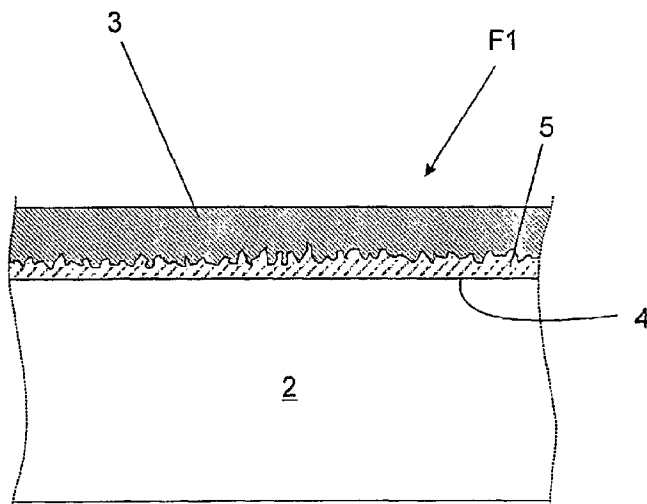
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/88216 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 2/02, 2/40, 2/06, 2/28 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZEIZINGER, Sabine [DE/DE]; Grabenstrasse 42, 47057 Duisburg (DE).
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05472 BERNDSEN, Horst [DE/DE]; Wiesenstrasse 33, 47161
Duisburg (DE). FRIEDEL, Frank [DE/DE]; Peter-Vis-
(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Mai 2001 (15.05.2001) cher-Strasse 11 a, 47447 Moers (DE). MEURER,
Manfred [DE/DE]; Johannes-Laers-Strasse 57 a, 47495
(25) Einreichungssprache: Deutsch Rheinberg (DE). WESTHOLT, Michael [DE/DE]; Hu-
bertus Strasse 50, 44577 Castrop (DE).
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (74) Anwalt: COHAUSZ & FLORACK (24); Kanzlerstrasse
8a, 40472 Düsseldorf (DE).
(30) Angaben zur Priorität: 100 23 312.0 15. Mai 2000 (15.05.2000) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
US): THYSSEN KRUPP STAHL AG [DE/DE]; August- HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
Thyssen-Strasse 1, 40211 Düsseldorf (DE). LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELECTROPLATING ANNEALED THIN SHEETS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: GALVANNEALED-FEINBLECH UND VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON DERARTIGEM FEIN-
BLECH



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing electroplating annealed thin sheets wherein a hot-rolled strip is produced from IF steel (solid solution interstitial element free steel) containing 0.01-0.1 weight % of silicon. Said hot-rolled strip is coiled at a coiling temperature not less than 700 °C and not more than 750 °C. A cold-rolled strip is rolled from said hot-rolled strip, coiled and annealed up to recrystallization in an annealing furnace, in a hot gas atmosphere. Thus annealed cold-rolled strip is coated with a zinc coat in a zinc bath then reannealed at an electroplating temperature not less than 500 °C and not more than 540 °C. The present invention further relates to an electroplating annealed thin sheet with a coating layer having better adhesion on the base material, as well as a method adapted to thin sheet production according to said invention.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/88216 A1



MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Galvannealed-Feinblech, bei dem aus einem 0,01 bis 0,1 Gew.-% Silizium enthaltenden IF-Stahl ein Warmband erzeugt wird, bei dem das Warmband mit einer nicht weniger als 700 °C und nicht mehr als 750 °C betragenden Haspeltemperatur gehaspelt wird, bei dem aus dem gehaspelten Warmband ein Kaltband gewalzt wird, bei dem das Kaltband in einem Glühofen unter einer Glühgas-Atmosphäre rekristallisierend geglüht wird, bei dem das derart geglühte Kaltband in einem Zinkbad mit einer Zinkbeschichtung versehen wird und bei dem das beschichtete Kaltband bei einer nicht weniger als 500 °C und nicht mehr als 540 °C betragenden Galvanneal-Temperatur nachgegüht wird. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Galvannealed-Feinblech, welches eine verbesserte Haftung der Überzugschicht auf dem Grundmaterial besitzt, und ein Verfahren angibt, welches zur Erzeugung eines derart beschaffenen Feinblechs geeignet ist.

**Galvannealed-Feinblech und Verfahren zum
Herstellen von derartigem Feinblech**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Galvannealed-Feinblech, welches aus IF-Stahl erzeugt worden ist. Unter einem "Galvannealed-Feinblech" wird nach dem üblichen Verständnis ein feuerverzinktes in Form von Coils oder Zuschnitten vermarktetes Blech verstanden, welches nach dem Schmelztauchen gegläht worden ist. Der durch diesen Vorgang des "Galvannealing" auf dem Blech-Grundmaterial erzeugte Überzug besteht üblicherweise nur aus Eisen-Zink-Verbindungen.

Unter dem Begriff "IF-(interstitial-free)-Stahl" werden Stähle ohne interstitiell gelöste Legierungsbestandteile verstanden, die, neben anderen ggf. erforderlichen Legierungsbestandteilen, Silizium und für die Abbindung der C- und N-Atome zusätzlich Gehalte an Titan und / oder Niob enthalten. Derartige Stähle zeichnen sich durch eine in Folge einer niedrigen Streckgrenze gute Kaltumformbarkeit aus und sind insbesondere für das Tiefziehen von Bauteilen geeignet.

Galvannealed-Feinbleche aus IF-Stahl werden insbesondere bei der Fertigung von Automobilkarosserien eingesetzt. Dabei werden sowohl an den Grundwerkstoff als auch an den darauf aufgetragenen Überzug höchste Anforderungen hinsichtlich der Umformbarkeit gestellt. Die Praxis

zeigt, daß es bei konventionell erzeugtem Galvannealed-Feinblech im Presswerkzeug zu einem erhöhten Abrieb kommt. Abgesehen von den durch die spezifischen Umformbedingungen ausgeübten Einflüssen hängt dieser Abrieb in starkem Maße von der Stahlzusammensetzung und den Bedingungen ab, unter denen das Blech erzeugt worden ist. Diese Erzeugungsbedingungen haben unmittelbar Einfluß auf den Phasenaufbau der Beschichtung und damit auf die Oberflächenbeschaffenheit, Homogenität und Festigkeit, mit der die Beschichtung auf dem Grundmaterial haftet.

Silizium-Gehalte von bis zu 0,1 Gew.-% werden IF-Stählen, aus denen Galvannealed-Feinblech der in Rede stehenden Art erzeugt wird, zur Verbesserung des Anhaftens des Zinküberzuges auf dem Grundmaterial zugesetzt. Durch die Zulegierung von Silizium wird eine stärkere Korngrenzenbelegung erreicht. Bei der Umformung reißen diese Korngrenzen ein und bilden als solche "Sollbruchstellen", die ein weiteres Abplatzen der Beschichtung verhindern.

Die mechanischen Eigenschaften und damit einhergehend das Umformverhalten des Grundwerkstoffes werden jedoch durch das Zulegieren von Silizium verschlechtert. So ist festgestellt worden, daß sich die Festigkeit des Werkstoffs jeweils um 1 N/mm² verschlechtert, wenn der Si-Gehalt um jeweils 0,01 Gew.-% gesteigert wird.

Andere Untersuchungen haben gezeigt, daß bei aus IF-Stahl erzeugten Galvannealed-Feinblechen mit nur geringen Si-Gehalten, beispielsweise 0,012 Gew.-%, und gleichzeitigen Fe-Gehalten in der Überzugsschicht, die zwischen 7 Gew.-% und 12 Gew.-% liegen, der Überzug nur schlecht auf dem

Grundmaterial haftet. Bei noch höheren Eisengehalten im Überzug und höheren Al-Gehalten im Verzinkungsbad konnte an der Grenzfläche Stahl/Überzugsschicht eine Verzahnungsstruktur beobachtet werden, durch welche die Haftung der Beschichtung auf dem Grundblech unterstützt wurde.

In der Praxis läßt sich jedoch weder durch eine Erhöhung der Al-Gehalte im Zinkbad noch durch eine Erhöhung der Anteile von Fe an der Überzugsschicht das Haften des Überzuges auf dem Grundmaterial verbessern. Dies ist darin begründet, daß ein hoher Al-Gehalt im Zinkbad bei der Galvannealed-Reaktion zu einer starken Legierungsverzögerung führt. Diese Verzögerung kann nur durch erhöhte Ofentemperaturen und verlängerte Ofendurchlaufzeiten kompensiert werden. Beide Maßnahmen bringen erhöhte Betriebskosten, eine verminderte Wirtschaftlichkeit und einen größeren Verschleiß des Ofens mit sich.

Auch hohe Fe-Gehalte im Überzug können nur durch hohe Galvannealing-Temperaturen und/oder lange Haltezeiten erzeugt werden. Dies hat zur Folge, daß die Überzugsschicht eine deutlich feststellbare Lage von Gamma-Phasen enthält. Diese Gamma-Phasenschicht haftet dann zwar mit erhöhter Festigkeit auf dem Grundblech. Zwischen der Gamma-Phasenschicht und der auf ihr liegenden, im Verhältnis jedoch sehr viel dickeren Delta-Phasenschicht kommt es aber zu einem Abbau der Haftfestigkeit. Im Ergebnis platzt daher bei einer entsprechenden Belastung die dicke Delta-Phasenschicht von dem Galvannealed-Feinblech ab, so daß der Abrieb erhöht und der mit dem Überzug angestrebte Schutz des Grundmaterials ebenfalls nicht gewährleistet ist.

Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist grundsätzlich beispielsweise aus der DE 198 22 156 A1 bekannt. Bei dem bekannten Verfahren wird aus IF-Stahl ein Warmband warmgewalzt, gehaspelt und zu einem Kaltband gewalzt. Das Kaltband wird dann in einem Glühofen rekristallisierend geglüht, bevor es schließlich in einem Zinkbad mit einer Zinkbeschichtung versehen wird.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Galvannealed-Feinblech zu schaffen, welches eine verbesserte Haftung der Überzugschicht auf dem Grundmaterial besitzt, und ein Verfahren anzugeben, welches zur Erzeugung eines derart beschaffenen Feinblechs geeignet ist.

Ausgehend von dem voranstehend erläuterten Stand der Technik wird diese Aufgabe einerseits durch ein Verfahren zum Herstellen von Galvannealed-Feinblech gelöst, bei dem aus einem 0,01 bis 0,1 Gew.-% Silizium enthaltenden IF-Stahl ein Warmband erzeugt wird, bei dem das Warmband mit einer nicht weniger als 700 °C und nicht mehr als 750 °C betragenden Haspeltemperatur gehaspelt wird, bei dem aus dem gehaspelten Warmband ein Kaltband gewalzt wird, bei dem das Kaltband in einem Glühofen unter einer Glühgas-Atmosphäre rekristallisierend glüht wird, bei dem das derart geglühte Kaltband in einem Zinkbad mit einer Zinkbeschichtung versehen wird und bei dem das beschichtete Kaltband bei einer nicht weniger als 500 °C und nicht mehr als 540 °C betragenden Galvanneal-Temperatur geglüht wird.

Bei erfindungsgemäßer Vorgehensweise sind die Parameter der einzelnen Verfahrensschritte derart eingestellt, daß die mechanischen Eigenschaften des Grundwerkstoffes "IF-

Stahl" und die Eigenschaften der auf den Grundwerkstoff aufgetragenen Überzugsschicht optimal aufeinander abgestimmt sind. Auf diese Weise wird ein Galvannealed-Feinblech erhalten, welches höchsten Ansprüchen genügt und als solches geeignet ist, auch größte Beanspruchungen bei der Umformung zu bestehen.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß der Oxidationszustand sowohl des Warmbandes als auch der Kaltbandoberfläche die Haftung der Beschichtung verbessernde Wirkung des Silizium wesentlich beeinflußt. Der Oxidationszustand wirkt sich auf die Kinetik der Zn/Fe-Phasenbildung zu Beginn des Verzinkungsvorganges aus. Wenn nämlich die Phasenbildung langsam verläuft, bildet sich an der Grenze zwischen dem Stahlgrundmaterial und der Überzugsschicht eine Struktur aus, in welcher das Grundmaterial und die Überzugsschicht eng miteinander verzahnt sind. Die Ausbildung einer solchen Verzahnungsstruktur führt zu einer deutlichen Steigerung der Haftung zwischen Überzug und Stahlgrundmaterial.

Zusätzlich gefördert wird das Anhaften durch die Entstehung eines zerklüfteten Überzuges. Auch diese Form der Überzugsschicht unterstützt das Anhaften des Überzuges auf dem Grundmaterial.

Thermodynamische Überlegungen haben ergeben, daß sich oberflächennahe Oxide durch das im Zn-Bad gelöste Al reduzieren lassen. Ein Teil des zur Verfügung stehenden Aluminium trägt in diesem Fall nicht zur Bildung einer Fe-Al-Sperrschicht bei. Diese wird stattdessen geschwächt und die Phasenreaktion Fe/Zn beschleunigt.

Zusätzlich zu dieser direkten Wirkung haben die Oxidpartikel Einfluß auf den Ablauf der Rekristallisation des Stahloberflächengefüges. Denn die feinen Oxide sind in der Lage, die Rekristallisation zu behindern, wenn nicht gar zu unterdrücken. Titanoxide sind in dieser Hinsicht besonders wirkungsvoll. Durch die Behinderung der Rekristallisation entsteht ein feinkörniges oder vollständig erholtes Gefüge. Das Gefüge wiederum beeinflußt mit seiner Korngröße, mit dem Diffusionsvermögen seiner Korngrenzen und seiner Textur die Wirksamkeit der Fe/Al-Sperrschicht. So beschleunigt ein erholtes oder feinkörniges Gefüge die Phasenreaktion, während ein grobes, rekristallisiertes Gefüge bremsend wirken kann.

Nach einer inneren Oxidation ist die Oberfläche bis zu einer bestimmten Tiefe mit einer Vielzahl feiner Oxide durchsetzt. Diese feinen Oxide beschleunigen auf unerwünschte Weise die Phasenreaktion entweder direkt oder indirekt mit ihren Auswirkungen auf die Eigenschaften der Überzugsschicht. Es ist festgestellt worden, daß die innere Oxidation bereits unterhalb des Zunders im Warmband ablaufen kann und auch durch das Beizen des Warmbandes nicht beseitigt wird.

Neben ihrem negativen Einfluß auf das Gefüge des Stahl-Grundmaterials beeinflußt die innere Oxidation auch die Homogenität des Überzuges negativ. So wird u.a. die Marmorierung der Überzugsschicht von der lateralen Verteilung der inneren Oxide bestimmt.

Wesentlichen Einfluß auf die Entstehung von innerer Oxidation hat die Haspeltemperatur. Durch den erfindungsgemäß gewählten Bereich der Haspeltemperatur

wird die Entstehung von innerer Oxidation wirkungsvoll vermieden. Durch die Haspeltemperatur lassen sich so das Abriebverhalten der Überzugsschicht und die mechanischen Eigenschaften des Galvannealed-Feinblechs direkt beeinflussen. In diesem Zusammenhang hat sich in praktischen Versuchen herausgestellt, daß sich besonders gute Eigenschaften erzielen lassen, wenn die Haspeltemperatur nicht weniger als 710 °C und nicht mehr als 740 °C beträgt.

Abhängig vom jeweiligen Silizium-Gehalt läßt sich der optimale Haspeltemperaturbereich weiter eingrenzen. Dabei sollte die zulässige niedrigste Haspeltemperatur nicht weniger als 720 °C betragen, während als Obergrenze des Temperaturbereichs 740 °C zu beachten ist. Es hat sich gezeigt, daß bei Silizium-Gehalten des zur Erzeugung des Grundmaterials verwendeten IF-Stahls im Bereich von 0,03 - 0,08 Gew.-% und Haspeltemperaturen im Bereich von 710 °C bzw. 720 °C bis jeweils 740 °C Galvannealed-Feinbleche herstellen lassen, die ein besonders gutes Abriebverhalten bei gleichzeitig hervorragenden mechanischen Eigenschaften besitzen.

Da die innere Oxidation in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Stahl-Grundmaterials oder den Produktionsbedingungen in manchen Fällen erst im Zuge der Glühung vor dem Verzinken einsetzt, ist es ungünstig, wenn der Taupunkt des Glühgases bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur liegt. Ein hoher Taupunkt des Glühgases fördert die unerwünschte innere Oxidation.

Gleichzeitig ist zu beachten, daß die äußere Oxidation des Stahlgrundmaterials zu für das Anhaften der Überzugsschicht günstigen größeren Partikeln an der

Stahloberfläche führt. Damit der Prozeß der Bildung von großen Partikeln während der Kaltbandglühung abläuft, muß die innere Oxidation im Warmband während des Glühens unterdrückt werden. Daher wird erfindungsgemäß ein tiefer Taupunkt im Glühgas eingestellt. Dementsprechend wird erfindungsgemäß der Taupunkt des Glühgases, aus welchem die Atmosphäre während des rekristallisierenden Glühens gebildet ist, im Bereich von -20°C bis -60°C angeordnet, wobei er gemäß einer weiter optimierten Variante im Bereich von -25 bis -40°C liegt.

Im Zusammenhang mit der Entstehung von Oxiden ist zusätzlich zu erwähnen, daß die Rauheit, die Haftung und die Homogenität des Überzuges wesentlich vom Oxidationszustand der Kaltbandoberfläche vor der Verzinkung beeinflußt werden. Dabei muß zwischen einer direkten und einer indirekten Wirkung von Oxidationspartikeln unterschieden werden. Ti-Oxide beeinflussen beispielsweise unter Beteiligung des Gefüges und der Textur maßgeblich die Homogenität und Rauheit des Verzinkungsüberzuges, während Si-Oxide eine unmittelbare Wirkung auf die Haftung des Überzuges auf dem Grundmaterial haben. Das im Stahl-Grundwerkstoff enthaltene Legierungselement Silizium entfaltet seine positive Wirkung in Bezug auf das Anhaften der Beschichtung erst, wenn es vor dem Verzinken in einem Prozeß der äußeren Oxidation zur Oberfläche diffundieren kann.

Das kaltgewalzte und zuvor unter den voranstehend erläuterten Bedingungen geglühte Band wird im Zuge des Verzinkungsvorganges vorzugsweise durch ein Zinkbad geleitet, dessen Aluminium-Gehalt im Bereich von 0,1 bis 0,14 Gew.-% liegt. Durch die Zugabe eines solchen Anteils

von Al zu der Zn-Schmelze wird die gewünschte Ausbildung einer Verzahnungsstruktur im Bereich des Übergangs von der Stahl-Grundsicht in die Überzugsschicht begünstigt. Dabei läßt sich ggf. eine weitere Optimierung erreichen, wenn das Zinkbad 0,105 bis 0,125 Gew.-% Aluminium enthält.

Gemäß einer hinsichtlich des Produktionsergebnisses ebenso optimierten Ausgestaltung der Erfindung kann die Galvanneal-Temperatur im Bereich von 510 °C bis 530 °C liegen.

Das erfindungsgemäße Vorgehen bei der Erzeugung von Galvannealed-Feinblech führt zu einem Galvanneal-Produkt, bei dem im Bereich der Grenze zwischen dem Stahlgrundmaterial und der Überzugsschicht eine Verzahnungsstruktur gebildet ist, durch die eine innige Verbindung von Grundmaterial und Beschichtungsüberzug gewährleistet ist. Diese innige Verbindung stellt sicher, daß der Überzug fest auf dem Stahlgrundmaterial haftet, so daß im Ergebnis ein Feinblech mit besonders guten mechanischen Eigenschaften und gleichzeitig auf ein Minimum verminderten Abriebwerten erhalten wird.

In Bezug auf das Feinblech wird die voranstehend genannte Aufgabe durch ein Galvannealed-Feinblech gelöst, dessen Grundmaterial aus IF-Stahl gebildet ist und bei dem im Bereich der Grenze Feinblech / Zinkbeschichtung eine innige Verzahnungsstruktur ausgebildet ist, deren Flächenanteil an der Gesamtfläche des Feinblechs mindestens 50 % beträgt. Wie im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erläutert, wird durch das Vorhandensein einer solchen Verzahnungsstruktur die Haftung der Überzugsschicht auf dem Stahlgrundmaterial

verbessert, so daß der bei erfindungsgemäßem Feinblech feststellbare Abrieb auch bei komplexen Umformoperationen gegenüber herkömmlichen Galvannealed-Feinblechen reduziert ist. Dabei steigt die Festigkeit, mit welcher der Überzug auf dem Stahlgrundmaterial haftet, mit zunehmender Flächenerstreckung der Verzahnungsstruktur. So weisen erfindungsgemäße Feinbleche, bei denen der Flächenanteil der Verzahnungsstruktur an der Gesamtfläche des Feinblechs mindestens 80 % beträgt, besonders gute Abriebwerte auf.

Erfindungsgemäße Feinbleche weisen im Hinblick auf ihre Zweckbestimmung hervorragende mechanische Eigenschaften auf. So beträgt ihre Streckgrenze weniger als 170 N/mm^2 und ihre Festigkeit weniger als 320 N/mm^2 . Weiter werden bei erfindungsgemäßen Feinblechen Dehnungen von mehr als 39 %, r_q -Werte (Werte der jeweiligen Anisotropie, quergemessen) von mehr als 1,80 sowie n_q -Werte (Werte des jeweiligen Verfestigungsexponenten, quergemessen) von mehr als 0,210 erreicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist in besonderer Weise zur Erzeugung erfindungsgemäßer Galvannealed-Feinbleche geeignet.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert. Die beigefügten Abbildungen zeigen:

Abb. 1 ein erfindungsgemäßes Galvannealed-Feinblech in einer schematischen Schnittdarstellung;

- Abb. 2 ein entsprechend einem ersten Fall der Entstehung abriebbehaftetes Galvannealed-Feinblech in einer der Abb. 1 entsprechenden Schnittdarstellung;
- Abb. 3 ein entsprechend einem zweiten Fall der Entstehung abriebbehaftetes Galvannealed-Feinblech in einer den Abbildungen 1 und 2 entsprechenden schematischen Schnittdarstellung;
- Abb. 4 einen Bereich des Übergangs vom Stahlgrundmaterial zur Überzugsschicht bei erfindungsgemäßigem Galvannealed-Feinblech in vergrößerter Darstellung;
- Abb. 5 einen der Abb. 3 entsprechenden Bereich des Übergangs vom Stahlgrundmaterial zur Überzugsschicht bei nicht erfindungsgemäßigem Galvannealed-Feinblech in vergrößerter Darstellung;
- Abb. 6 ein Diagramm, aus dem die Einflüsse der inneren und äußeren Oxidation auf die Kinetik der Zn/Fe-Phasenreaktion und damit auf die Eigenschaften des Überzuges hervorgehen, mit welchem erfindungsgemäße Galvannealed-Feinbleche versehen sind.

Die in den Abbildungen 1 bis 3 dargestellten Galvannealed-Feinbleche F1, F2, F3 umfassen jeweils ein aus einem aus IF-Stahl erzeugtes Kaltband 2. Dieses Kaltband 2 bildet das Grundmaterial, auf dem eine im wesentlichen aus Zink und Eisen-Zink-Verbindungen bestehende Überzugsschicht 3 aufgetragen ist.

Beim in Abb. 1 dargestellten erfindungsgemäßen Feinblech F1 ist im Zuge der Erzeugung des Feinblechs F1 aufgrund einer langsam ablaufenden Zn/Fe-Phasenbildung im Bereich der Grenze 4 zwischen dem Kaltband 2 und der Überzugsschicht 3 eine Verzahnungsstruktur 5 entstanden, von der eine an einem praktischen Beispiel gewonnene vergrößerte Aufnahme in der Abb. 4 dargestellt ist. Diese Verzahnungsstruktur erstreckt sich über mindestens 50 %, vorzugsweise mehr als 80 % der Gesamtfläche des Feinblechs. Über die Verzahnungsstruktur 5 sind die Überzugsschicht 3 und das Kaltband 2 fest miteinander verhaftet. Die enge Verzahnung von Kaltband 2 und Überzugsschicht 3 bzw. die Entstehung der Verzahnungsstruktur 5 ist die Folge der Ausbildung von Zn/Fe-Phasen, welche in die Überzugsschicht "hineinwachsen". Auf diese Weise ist die Überzugsschicht 3 intensiv mit dem Kaltband 2 verklammert und der feste Halt der Überzugsschicht 3 auf dem Kaltband 2 gewährleistet. Die Häufigkeit des Auftretens von Abrieb in den Formen, die in den Abbildungen 2 und 3 verdeutlicht sind, ist beim erfindungsgemäßen Galvannealed-Feinblech F1 aufgrund der engen Verzahnung von Überzugsschicht 3 und Kaltband 2 auf ein Minimum reduziert.

Der in Abb. 2 dargestellte Fall des Abriebes tritt typischerweise bei herkömmlich erzeugten Galvannealed-Feinblechen auf. Diese weisen, wie aus Abb. 5 hervorgeht, keine Verzahnungsstruktur zwischen der Überzugsschicht 3 und dem Kaltband 2 auf, so daß keine formschlüssige Verklammerung von Kaltband 2 und Überzugsschicht 3 vorhanden ist. Infolgedessen zerbricht die Überzugsschicht 3 beispielsweise aufgrund von im Zuge einer Umformung des Feinblechs F2 entstandenen Spannungen

in einzelne, vom Kaltband 2 abspringende Plättchen 6,7,8. Die Dicke dieser Plättchen 6,7,8 entspricht im wesentlichen der Dicke der Überzugsschicht 3. Dies hat zur Folge, daß die Oberfläche 2a des Kaltbands 2 nach dem Abplatzen der Plättchen 6,7,8 vollständig ungeschützt ist. Diese Form des Abriebs wird als "Flaking 1" bezeichnet.

Im Vorfeld der Entstehung der in Abb. 3 dargestellten Form des Abriebs ist versucht worden, die Haftung der Überzugsschicht 3 auf dem Kaltband 2 durch eine Erhöhung der Fe-Gehalte in der Überzugsschicht 3 zu verbessern. Infolgedessen ist an der Grenze 4 des Kaltbandes 2 zur Überzugsschicht 3 eine verhältnismäßig dicke Lage 9 von Gamma-Phasen im Überzug entstanden. Auf dieser Lage 9 liegt eine Delta-Phasen-Lage 10 auf. Dabei besteht zwischen der Lage 9 und der Lage 10 keine intensive, innige Verbindung, während die Lage 9 der Gamma-Phasen fest mit dem Kaltband 2 verkoppelt ist. Dies hat zur Folge, daß beispielsweise aufgrund einer Umformung die zuoberst liegende Delta-Phasen-Lage 10 von der darunter liegenden Gamma-Phasen-Lage 9 in Form von schuppenartigen Plättchen 12,13,14 abplatzt. Nach dem Abplatzen der Plättchen 12,13,14 schützt in diesem Bereich nur noch die gegenüber der Delta-Phasen-Lage 10 sehr viel dünnere Gamma-Phasen-Lage 9 die Oberfläche des Kaltbands 2. Diese Form des Abriebs wird "Flaking 2" genannt.

Die erfindungsgemäße Vorgehensweise soll nun anhand eines praktischen Beispiels erläutert werden:

Ein IF-Stahl mit (in Gew.-%)

C	Si	Mn	P	S	Al	Nb	Ti
0,004	0,05	0,12	0,01	0,008	0,038	0,023	0,06

Rest Eisen und übliche Verunreinigungen, wurde im Strang abgegossen und in Brammen aufgeteilt. Diese wurden anschließend im Wärmeofen einer mehrgerüstigen Warmbreitbandstraße auf eine Temperatur von 1150 °C erwärmt.

Nach der Erwärmung sind die Brammen in der Warmwalzstaffel der Warmbreitbandstraße zu einem Warmband gewalzt worden. Die Endwalztemperatur betrug dabei 905 °C.

Am Ende der Warmbreitbandstraße wurde das Warmband bei einer Temperatur von 730 °C zu einem Coil gehaspelt.

Der auf dem Warmband haftende Zunder wurde nach dem Haspeln in einer kontinuierlich arbeitenden Beizanlage entfernt.

Nach dem Beizen wurde das Warmband in einer mehrgerüstigen Kaltbandstraße mit einem Gesamtverformungsgrad von 75 % zu einem Kaltband mit einer Banddicke von beispielsweise 0,7 mm kaltgewalzt.

Das Kaltband wurde dann in einer kontinuierlichen Feuerverzinkungslinie geglüht und verzinkt. Dabei wurde das Kaltband zunächst in einem Reinigungsteil von Schmutzrückständen aus dem Kaltwalzprozeß gereinigt. Anschließend durchlief das gereinigte Kaltband einen Glühofen, in dem es unter einer aus einem Schutzgas, gebildeten Atmosphäre auf eine Temperatur von 820 °C

erwärmt wurde. Der Taupunkt des Schutzgases lag bei bei - 25 °C. Nach dem Abkühlen auf 480 °C wurde das Band in ein Zinkbad getaucht, welches eine Temperatur von 460 °C aufwies. Das Zinkbad enthielt 0,12 % Aluminium. Nach dem Herausziehen des beschichteten Kaltbandes aus dem Zinkbad wurde die Dicke der Zink-Überzugsschicht mittels einer Düsenabstreifereinrichtung auf 7 µm eingestellt. Im Anschluß an das Verzinken erfolgte eine Nachglühung des Bandes bei einer Galvanneal-Temperatur von 530 °C. Hierzu stand eine induktiv arbeitende Erwärmungszone und eine widerstandsbeheizte Haltstrecke zur Verfügung.

Nach Abkühlung des derart "Galvanneal"-behandelten Feinblech-Bandes auf eine Temperatur von weniger als 50 °C wurde in einem Dressiergerüst die Kaltbandrauheit eingestellt.

In einer Nachbehandlungsstrecke schließlich wurde das Galvannealed-Feinblech eingeölt und abschließend zu einem fertigen Coil gehaspelt.

Entsprechend der voranstehend beispielhaft erläuterten Vorgehensweise sind mehrere Versuchsserien durchgeführt worden, deren Ergebnisse in den Tabellen 1 bis 4 angegeben sind. Die Versuche 1 bis 31, deren Ergebnisse und Betriebsparameter in den Tabellen 1 bis 3 angegeben sind, sind als Simulationsversuche durchgeführt worden, während die zu den Versuchen 32 bis 38 in Tabelle 4 angegebenen Parameter und Ergebnisse Betriebsversuche betreffen.

In den Tabellen 1 bis 4 sind für jeden Versuch die laufende Nummer des Versuchs, der Si-Gehalt des jeweils verwendeten IF-Stahls, die Haspeltemperatur, der Taupunkt

des Glühgases, unter dem die Rekristallisationsglühung durchgeführt worden ist, die Galvannealing-Temperatur, die Dehngrenze, die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung, der r_q -Wert, der n_q -Wert, der Flächenanteil der Verzahnungsstruktur und der Abrieb angegeben. In der Spalte "Bemerkung" der Tabellen 2 bis 4 ist darüber hinaus angegeben, ob das jeweilige Beispiel zur Erfindung gehört (Merkmal "E").

Der Abrieb wurde im Streifenziehversuch ermittelt. Dabei wird die Probe über einer Ziehsicke geprüft. Der ermittelte Abrieb kann wie folgt in drei Stufen eingeteilt werden:

Sehr gut: $< 3 \text{ g/m}^2$
Gut: $3-5 \text{ g/m}^2$
Schlecht: $> 5 \text{ g/m}^2$

Die in Tabelle 1 angegebenen Ergebnisse wurden an einem Ti/Nb-IF-Stahl mit einem Si-Gehalt von 0,01 Gew.-% gefunden. Bei den betreffenden Versuchen 1 bis 9 zeigten sich an der Grenze Stahl/Überzug keine oder nur sehr geringe Anteile an Verzahnungsstruktur von max. 20 %, die zu mittleren bis schlechten AbrieBERgebnissen im Streifenziehversuch führen (vgl. Abb. 5). Höhere Galvannealing-Temperaturen (550 °C) und/oder höhere Taupunkte (10 °C) führten zu stärkerem Abrieb, wobei insbesondere bei hohen Galvannealing-Temperaturen "Flaking 2" beobachtet wurde.

Die mechanischen Eigenschaften liegen insbesondere bei den hohen Hapelttemperaturen von 770 °C auf einem sehr guten Niveau, d.h. Streckgrenzenwerte $< 150 \text{ N/mm}^2$, Festigkeiten $< 315 \text{ N/mm}^2$, Dehnungen $> 41 \%$, r_q -Werte $>$

1,85 und n_q -Werte $> 0,220$. Die Abriebwerte sind jedoch schlecht.

Tabelle 2 betrifft Versuche 10 bis 22 mit Stählen, die 0,05 Gew.-% Si enthielten. Eine Haspeltemperatur von 730 °C in Kombination mit einem Taupunkt von -25 °C und einer Galvannealing-Temperatur von 515 °C führen zu ausgeprägten Verzahnungsstrukturen von 90 bis 100 % (Abb. 4) und so zu hervorragenden Abriebwerten von $< 3 \text{ g/m}^2$. Gleichzeitig werden auch sehr gute mechanische Eigenschaften erzielt, d.h. Streckgrenzenwerte $< 170 \text{ N/mm}^2$, Festigkeiten $< 320 \text{ N/mm}^2$, Dehnungen $> 39 \%$, r_q -Werte $> 1,80$ und n_q -Werte $> 0,210$ (Beispiele 11-14, 16-18 und 21). Bei Beispiel 15 kommt es zwar zu einem guten Abriebergergebnis, die Probe ist jedoch nicht vollständig durchlegiert, wie es für Galvannealed-Feinblech erforderlich ist. Bei Beispiel 19 liegt erhöhter Abrieb ("Flaking 2") vor, da diese Probe bei höherer Galvannealing-Temperatur geglüht wurde und eine dicke, spröde Gammaschicht an der Grenzfläche Stahl/Überzug entstanden ist.

Tabelle 3 enthält die Ergebnisse von Versuchen 23 bis 31 mit Stählen, die 0,08 Gew.-% Si aufwiesen. Auch hier werden nur bei erfindungsgemäßer Abstimmung von Haspeltemperatur, Taupunkt und Galvannealingtemperatur sehr gute Abriebwerte erreicht (Beispiel 27). Die mechanischen Eigenschaften dieser Probe liegen ebenfalls auf einem gutem Niveau.

In Tabelle 4 sind Ergebnisse aus Betriebsversuchen 32 bis 38 aufgeführt. Die Ergebnisse der Proben bestätigen die in den Simulationsversuchen 1 bis 31 (Tabellen 1 bis 3) gewonnenen Ergebnisse. Die erfindungsgemäßen Beispiele 33

und 34 zeigen hervorragende Abrieb-Werte bei gleichzeitig sehr guten mechanischen Eigenschaften.

Tabelle 1

Versuch	Si-Gehalt [Gew.-%]	Haspel- temperatur [°C]	Taupunkt [°C]	Galvannealing- Temperatur [°C]	Dehngrenze [N/mm ²]	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruch- dehnung [%]	r _q -Wert	n _q -Wert	Flächenanteil Verzahnung [%]	Abrieb	Bemerkung
1	0,01	710	-40	480	153	303	40,1	1,78	0,214	0	4,3	
2	0,01	710	-40	550	163	321	39,3	1,80	0,211	20	14,3	*
3	0,01	710	-10	550	161	315	39,7	1,82	0,210	0	12,2	*
4	0,01	710	-10	480	172	328	41,2	1,85	0,212	0	18,4	
5	0,01	730	-25	515	158	317	41,3	1,87	0,214	0	5,5	
6	0,01	770	-10	550	141	312	42,0	1,85	0,220	0	20,3	*
7	0,01	770	-10	480	139	309	42,0	1,94	0,222	0	25,2	
8	0,01	770	-40	480	140	310	43,0	1,90	0,224	0	13,2	
9	0,01	770	-40	550	142	313	41,5	2,02	0,221	0	14,7	*

* = "Flaking 2"

Tabelle 2

	Si-Gehalt [Gew.-%]	Haspel- temperatur [°C]	Taupunkt [°C]	Galvannealing- Temperatur [°C]	Dehngrenze [N/mm ²]	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruch- dehnung [%]	r _p -Wert	n _p -Wert	Flächenanteil Verzahnung [%]	Abrieb	Bemerkung
10	0,05	710	-25	515	171	314	39,7	1,84	0,212	80	3,6	
11	0,05	730	-25	515	156	315	40,3	1,93	0,216	90	2,7	E
12	0,05	730	-25	515	159	314	42,0	1,88	0,219	90	2,4	E
13	0,05	730	-25	515	161	318	40,7	1,95	0,218	100	1,8	E
14	0,05	730	-25	515	162	319	41,4	1,98	0,217	100	1,3	E
15	0,05	730	-25	480	169	321	41,9	1,91	0,214	80	2,2	**
16	0,05	730	-25	515	164	319	42,6	1,90	0,216	100	2,0	E
17	0,05	730	-25	515	155	316	41,2	1,92	0,220	100	1,7	E
18	0,05	730	-25	515	157	314	41,7	1,84	0,219	100	2,8	E
19	0,05	730	-25	550	156	320	42,5	1,90	0,221	100	9,3	*
20	0,05	730	-10	515	154	316	42,6	1,89	0,223	10	14,2	
21	0,05	730	-40	515	152	314	41,0	1,94	0,220	100	2,6	E
22	0,05	770	-25	515	148	296	42,3	2,06	0,229	30	16,0	

* = "Flaking 2"

** = nicht durchgelegt

E = Erfindung

Tabelle 3

Versuch	Si-Gehalt [Gew.-%]	Haspel- temperatur [°C]	Taupunkt [°C]	Galvannealing- Temperatur [°C]	Dehngrenze [N/mm ²]	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruch- dehnung [%]	r _p -Wert	n _p -Wert	Flächenanteil Verzahnung [%]	Abrieb	Bemerkung
23	0,08	710	-10	550	165	328	40,4	1,83	0,213	10	13,3	*
24	0,08	710	-40	480	159	321	39,6	1,78	0,209	100	3,5	**
25	0,08	710	-10	480	164	327	39,4	1,76	0,212	0	20,0	
26	0,08	710	-40	550	162	322	40,8	1,85	0,207	100	10,8	*
27	0,08	730	-25	515	161	315	40,9	1,89	0,218	100	2,1	E
28	0,08	770	-10	480	156	311	42,1	2,03	0,215	0	15,8	
29	0,08	770	-10	550	148	312	42,3	2,05	0,213	0	18,3	
30	0,08	770	-40	550	146	311	42,6	1,97	0,212	10	21,3	
31	0,08	770	-40	480	151	310	41,0	1,95	0,221	10	14,9	

* = "Flaking 2"

** = nicht durchgelegt

E = Erfindung

Tabelle 4

Versuch	Si-Gehalt [Gew.-%]	Haspel- temperatur [°C]	Taupunkt [°C]	Galvannealing- Temperatur [°C]	Dehngrenze [N/mm ²]	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruch- dehnung [%]	r_q -Wert	n_q -Wert	Flächenanteil Verzahnung [%]	Abrieb	Bemerkung
32	0,006	715	-28	526	171	322	39,8	1,78	0,205	0	4,7	
33	0,048	735	-32	520	162	314	40,9	1,85	0,214	100	2,3	E
34	0,072	724	-29	522	160	318	41,4	1,92	0,215	100	3,0	E
35	0,072	724	-29	498	154	312	41,1	1,85	0,214	90	1,8	**
36	0,072	724	-29	562	153	316	41,0	1,89	0,217	100	7,8	*
37	0,055	770	-33	524	145	314	42,3	2,01	0,225	0	8,5	
38	0,084	770	-26	528	146	311	41,8	2,05	0,218	0	7,2	

* = "Flaking 2"

** = nicht durchgelegt

E = Erfindung

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zum Herstellen von Galvannealed-Feinblech,
 - bei dem aus einem 0,01 bis 0,1 Gew.-% Silizium enthaltenden IF-Stahl ein Warmband erzeugt wird,
 - bei dem das Warmband mit einer nicht weniger als 700 °C und nicht mehr als 750 °C betragenden Haspeltemperatur gehaspelt wird,
 - bei dem aus dem gehaspelten Warmband ein Kaltband gewalzt wird,
 - bei dem das Kaltband in einem Glühofen unter einer Glühgas-Atmosphäre rekristallisierend gegläht wird,
 - bei dem das derart geglähte Kaltband in einem Zinkbad mit einer Zinkbeschichtung versehen wirdund
 - bei dem das beschichtete Kaltband bei einer nicht weniger als 500 °C und nicht mehr als 540 °C betragenden Galvanneal-Temperatur nachgegläht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß die Haspeltemperatur nicht weniger als 710 °C und nicht mehr als 740 ° beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, d a ß die
Haspeltemperatur nicht weniger als 720 °C beträgt.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß der
Taupunkt des Glühgases, aus welchem die Atmosphäre
während des rekristallisierenden Glühens gebildet ist,
im Bereich von -20 °C bis -60 °C liegt,
5. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, d a ß der Taupunkt der
Atmosphäre, unter der das rekristallisierende Glühen
durchgeführt wird, im Bereich von -25 bis -40 °C liegt.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß
die Galvanneal-Temperatur im Bereich von 510 °C bis
530 °C liegt.
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß das
Zinkbad 0,1 bis 0,14 % Aluminium enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, d a ß das Zinkbad 0,105
bis 0,125 Gew.-% Aluminium enthält.
9. Mit einer Zinkbeschichtung versehenes Feinblech aus IF-
Stahl, bei dem im Bereich der Grenze Feinblech /

Zinkbeschichtung eine innige Verzahnungsstruktur ausgebildet ist, deren Flächenanteil an der Gesamtfläche des Feinblechs mindestens 50 % beträgt.

10. Feinblech nach Anspruch 9, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, d a ß es
Streckgrenzwerte von weniger als 170 N/mm²,
Festigkeitswerte von weniger als 320 N/mm², Dehnungen
von mehr als 39 %, r_q -Werte von mehr als 1,80 sowie n_q -
Werte von mehr als 0,210 aufweist.
11. Feinblech nach Anspruch 9 oder 10, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, d a ß der Flächenanteil
der Verzahnungsstruktur an der Gesamtfläche des
Feinblechs mindestens 80 % beträgt.
12. Feinblech nach einem der Ansprüche 8 bis 11,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß es
gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8
hergestellt ist.

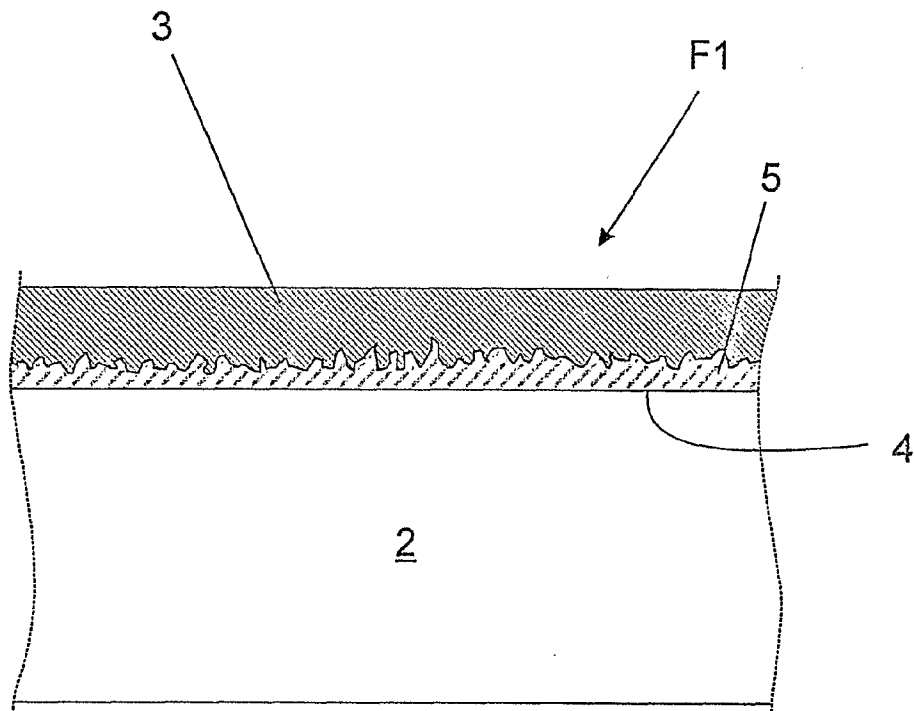


Abb. 1

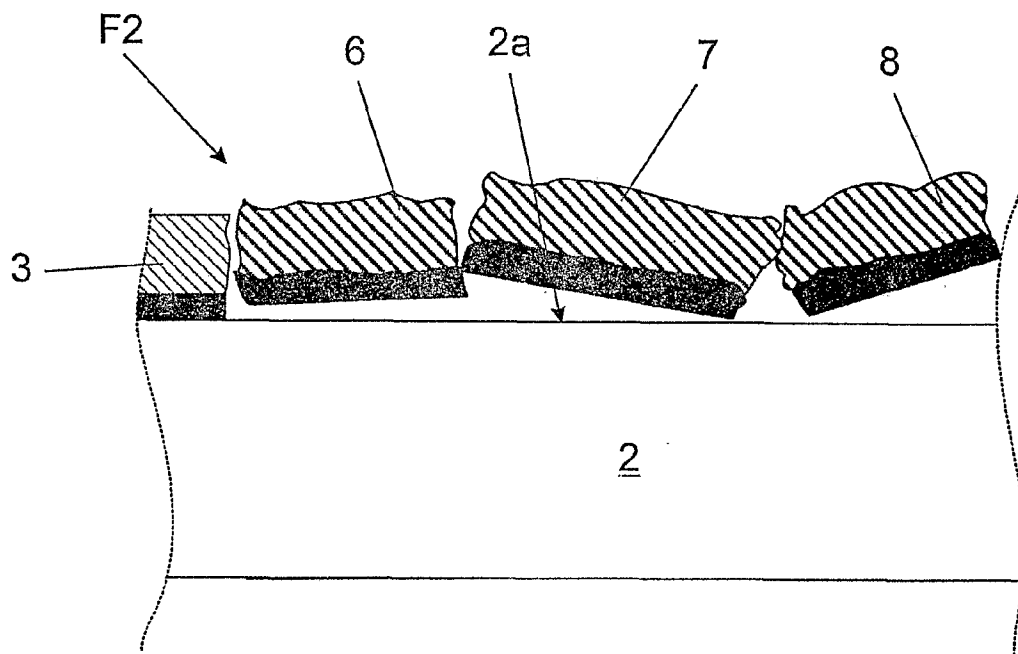


Abb. 2

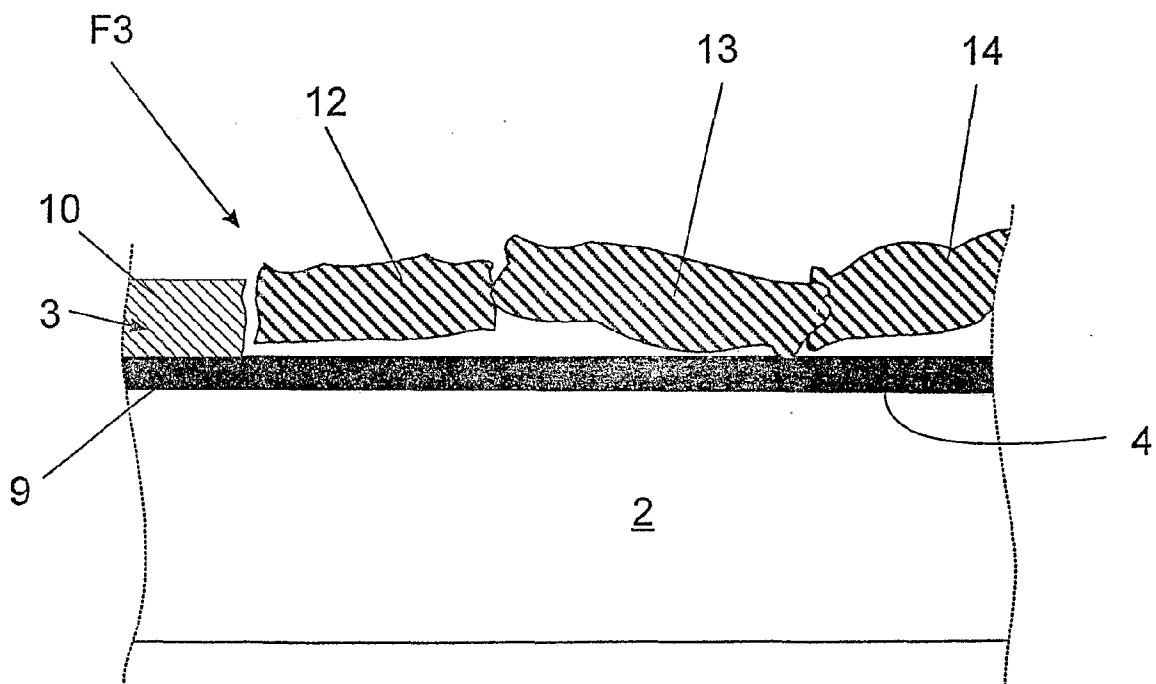


Abb. 3

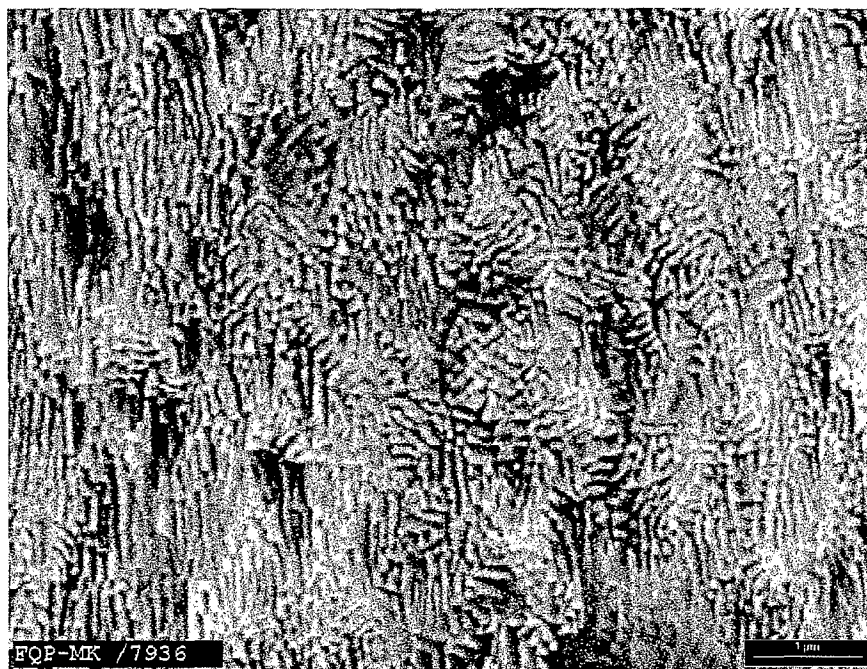


Abb. 4

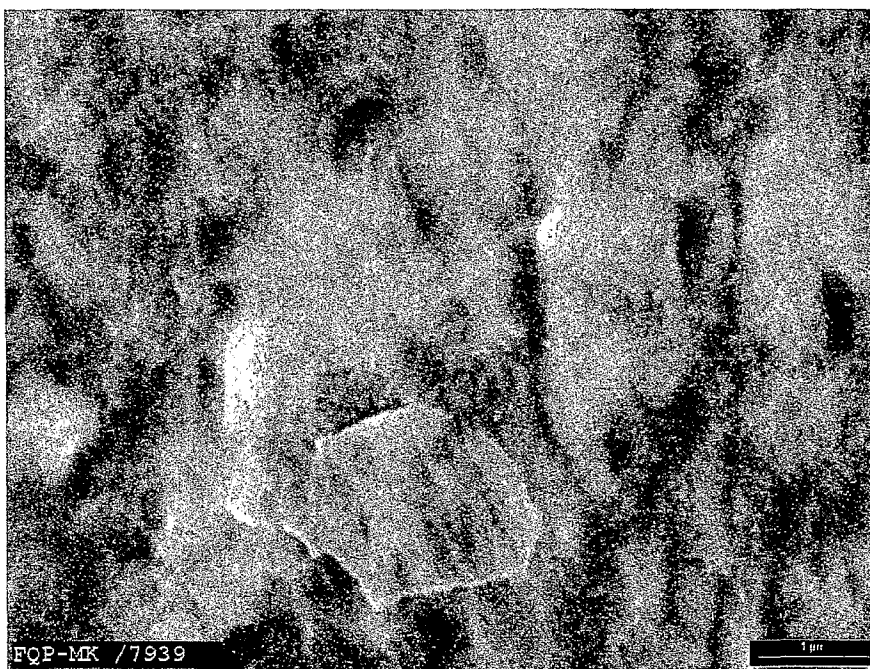


Abb. 5

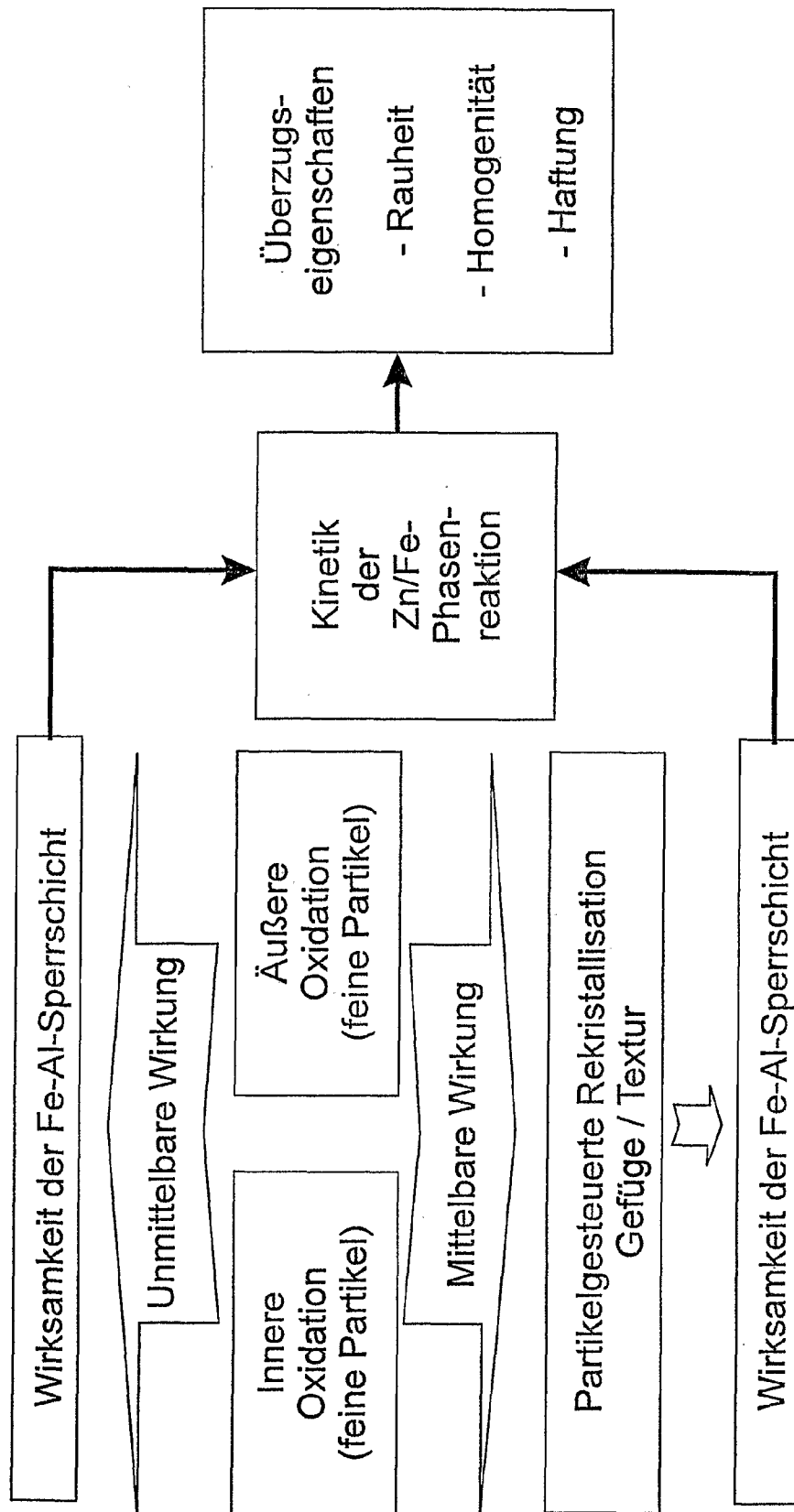


Abb. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: al Application No

PCT/EP 01/05472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C2/02 C23C2/40 C23C2/06 C23C2/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LAMPMAN E.A.: "ASM handbook" 23 October 1995 (1995-10-23), ASM INTERNATIONAL, METALS PARK, US XP002176860 215120 p. 345-346, Zinc-Iron alloy coatings, incl. Abb. 9-10 ---	9,11
A	EP 0 822 267 A (SUMITOMO METAL IND) 4 February 1998 (1998-02-04) page 7, line 8 - line 12 claim 1; figure examples; tables --- -/--	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 2001

Date of mailing of the international search report

18/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ceulemans, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int al Application No

PCT/EP 01/05472

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 195 (C-1049), 16 April 1993 (1993-04-16) & JP 04 346625 A (KOBE STEEL LTD), 2 December 1992 (1992-12-02) abstract tables ----	1, 2, 9-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 219 (C-0943), 22 May 1992 (1992-05-22) & JP 04 041658 A (NIPPON STEEL CORP), 12 February 1992 (1992-02-12) abstract tables ----	1-3, 9-12
A	EP 0 681 032 A (NIPPON STEEL CORP) 8 November 1995 (1995-11-08) the whole document -----	1-3, 6, 9-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/05472

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0822267 A	04-02-1998	DE 69701070 D	10-02-2000
		DE 69701070 T	14-09-2000
		JP 10096064 A	14-04-1998
		KR 267624 B	16-10-2000
		US 5897967 A	27-04-1999
JP 04346625 A	02-12-1992	NONE	
JP 04041658 A	12-02-1992	NONE	
EP 0681032 A	08-11-1995	JP 2665877 B	22-10-1997
		JP 7145450 A	06-06-1995
		JP 2761179 B	04-06-1998
		JP 7178521 A	18-07-1995
		JP 8120409 A	14-05-1996
		KR 188551 B	01-06-1999
		US 5578143 A	26-11-1996
		CA 2154589 A	01-06-1995
		CN 1111458 A,B	08-11-1995
		WO 9514794 A	01-06-1995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C2/02 C23C2/40 C23C2/06 C23C2/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	LAMPMAN E.A.: "ASM handbook" 23. Oktober 1995 (1995-10-23), ASM INTERNATIONAL, METALS PARK, US XP002176860 215120 p. 345-346, Zinc-Iron alloy coatings, incl. Abb. 9-10	9, 11
A	EP 0 822 267 A (SUMITOMO METAL IND) 4. Februar 1998 (1998-02-04) Seite 7, Zeile 8 - Zeile 12 Anspruch 1; Abbildung Beispiele; Tabellen	1-12

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. September 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/09/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ceulemans, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 195 (C-1049), 16. April 1993 (1993-04-16) & JP 04 346625 A (KOBE STEEL LTD), 2. Dezember 1992 (1992-12-02) Zusammenfassung Tabellen ----	1,2,9-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 219 (C-0943), 22. Mai 1992 (1992-05-22) & JP 04 041658 A (NIPPON STEEL CORP), 12. Februar 1992 (1992-02-12) Zusammenfassung Tabellen ----	1-3,9-12
A	EP 0 681 032 A (NIPPON STEEL CORP) 8. November 1995 (1995-11-08) das ganze Dokument -----	1-3,6, 9-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05472

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0822267 A	04-02-1998	DE 69701070 D	10-02-2000
		DE 69701070 T	14-09-2000
		JP 10096064 A	14-04-1998
		KR 267624 B	16-10-2000
		US 5897967 A	27-04-1999
JP 04346625 A	02-12-1992	KEINE	
JP 04041658 A	12-02-1992	KEINE	
EP 0681032 A	08-11-1995	JP 2665877 B	22-10-1997
		JP 7145450 A	06-06-1995
		JP 2761179 B	04-06-1998
		JP 7178521 A	18-07-1995
		JP 8120409 A	14-05-1996
		KR 188551 B	01-06-1999
		US 5578143 A	26-11-1996
		CA 2154589 A	01-06-1995
		CN 1111458 A,B	08-11-1995
		WO 9514794 A	01-06-1995